Über

die Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf das Chlorid und Bromid des Arsens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 17. Januar 1891, Morgens 12 Uhr,

in der Aula der Universität

von

Heinrich Weyer

aus Köln.

Opponenten:

Dr. phil. Max Huf.
Dr. phil. des. Ludolf Schmitz.
Cand. phil. Hermann Gerlings.

Bonn,

Druck von Peter Neusser.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547419_0181

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Haloide der einbasischen organischen Säuren wird das Halogenatom derselben bekanntlich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff bezw. unter Bildung des betreffenden Ammoniumsalzes durch die Amidgruppe ersetzt und man erhält die Säureamide der typischen Formel CH_3CONH_2. Bei den Haloiden der zweibasischen Säuren erfolgt nach den neuesten Arbeiten von Anschütz und Gerlings [1]) der Ersatz der Halogenatome durch Amid successive, und bei ungenügender Zufuhr der Base, nämlich höchstens 2 Mol. auf 1 Mol. des Haloids, werden unter Herausnahme von nur einem Halogenatome Körper des Typus

$$\begin{array}{l} CH_2COCl \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array}$$

gebildet, während bei Anwesenheit von überschüssiger Base, also von mindestens 4 Mol., beide Halogenatome ersetzt werden und die Säureamide des Typus

$$\begin{array}{l} CH_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array}$$

entstehen.

Wendet man statt des Ammoniaks ein substituirtes Ammoniak, z. B. Anilin an, so verhält sich dieses durchaus analog und man erhält die Säureanilide neben dem Anilinhalogenhydrat.

Wegen der Allgemeinheit dieser Reaktionen schien es wahrscheinlich, dass auch in der anorganischen Chemie die

---

1) Ann. 259. 137.

säurebildenden Elemente bei der Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf ihre Haloide Amido- bezw. Anilido-Verbindungen liefern würden. In erster Linie war dies von den eigentlichen Säurehaloiden, die also das Halogen mit einem Sauerstoff enthaltenden Säureradical verbunden enthalten, zu erwarten, da diese ja durchaus den organischen Säurehaloiden gleichen. Auffallender Weise bestätigte sich dies aber nur für das Chlorid der Phosphorsäure, das Phosphoroxychlorid. Nach Schiff [1]) und Michaelis [2]) bildet dasselbe mit Ammoniak das Phosphorsäuretriamid $PO(NH_2)_3$ neben Chlorammonium, während bei Einwirkung von Anilin der Ersatz des Chlors successive verläuft und je nach der Menge des angewandten Anilins das Monochlordianilid der Phosphorsäure, $POCl(NHC_6H_5)_2$, oder deren Trianilid, $PO(NHC_6H_5)_3$ neben Anilinchlorhydrat gebildet werden.

Die Chloride der schwefeligen und selenigen Säure reagieren hingegen durchaus verschieden mit Basen. Nach Michaelis [3]) bildet Ammoniak mit Thionylchlorid Schwefelstickstoff, Chlorammonium und Ammoniumsulfit, mit Selenylchlorid Selen, Selendioxyd und Chlorammonium. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid glaubte Regnault [4]) das Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ erhalten zu haben, konnte es aber nicht vom Chlorammonium trennen, während Wenghöffer [5]) durch Einwirkung von Anilin auf Sulfurylchlorid Trichloranilin neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff erhielt.

Es hätten ferner auch die sauerstofffreien Haloide der säurebildenden Elemente der Stickstoff- und Siliciumgruppe mit Basen reagieren können, da sie ja auch als Haloide der (symmetrischen) Orthosäuren aufgefasst werden dürfen und in ihrem sonstigen Verhalten manche Aehnlichkeit mit den organischen Säurehaloiden besitzen. Statt dessen sollen mit

---

1) Ann. 101. 299. Zeitschr. (2). 5. 609.
2) Ann. 229. 334.
3) Zeitschr. (2). 6. 460.
4) Ann. chim. phys. 69. 170. J. pr. Ch. 18. 98,
5) J. pr. Ch. (2). 16. 448

Ausnahme der Haloide des Phosphors alle diese nach den bisherigen Untersuchungen mit Basen additionelle Verbindungen, bezw. Salze bilden, wobei die Angaben der verschiedenen Autoren über die Zahl der addirten Moleküle der Basen nicht selten von einander abweichen. Ausführlichere Untersuchungen in dieser Richtung sind nur über die Phosphorhaloide angestellt worden, deren Ergebnisse ich in Kürze zusammenfassen will.

Bei der Einwirkung von Ammoniak in der Kälte auf Phosphortrichlorid bildet sich ein weisser Körper, dem Persoz [1]) die Formel $PCl_3 + 4\,NH_3$, Rose [2]) die Formel $PCl_3 + 5\,NH_3$ zuschreibt, und der beim Erhitzen unter Zurückbleiben von weissem Phospham, PN_2H [3]), zersetzt wird. Phosphorpentachlorid nimmt nach Rose [1]) 5 Mol. Ammoniak auf. Das erhaltene Product gibt beim Erhitzen ebenfalls Phospham, während bei successiver Behandlung mit Wasser, Alkalilauge, verdünnter Schwefelsäure und wieder Wasser man Phosphamid $PO(NH)NH_2$ erhält [Schiff [4])]. Nebenher wird ein flüchtiger Körper gebildet, welchem die Formel $P_3N_3Cl_6$ [5]) zukommt. Wichelhaus [6]), welcher die Substanz genauer untersuchte, kommt zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid dieses in Chlor und Phosphortrichlorid zerfalle, das Ammoniak zunächst auf dieses unter Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung des Körpers PCl_2NH_2 einwirke, dann das Chlor aus diesem Amid die beiden Amidwasserstoffatome herausnehme unter Bildung zweier weiterer Chlorwasserstoffmoleküle, und nun

---

1) Annal. chim. phys. 44. 320.

2) Pogg. 24. 308. — 28. 529.

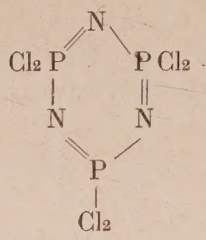
3) Rose, Pogg. 28. 529. Ann. 11. 129. Liebig, Wöhler, Ann. 11. 139. Schiff, Ann. 101. 209. Pauli, Ann. 101. 41.

4) Annal. 101. 299. Zeitschr. (2). 5. 609.

5) Liebig, Wöhler, Ann. 11. 139. Gladstone, Ann. 76. 74. Laurent, Compt. rend. 1850. Sept. (9). Gladstone u. Holmes, Chem. Soc. J. (2). II. 275.

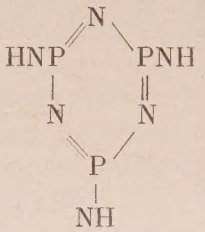
6) Berl. Ber. 3. 163.

je drei der Reste $(Cl_2PN) =$ zu einem Moleküle der Verbindung $P_3N_3Cl_6$ zusammentraten, diese also ringförmig



constituirt sei.

Hofmann [1]), welcher dieses Chlorid auf Anilin einwirken liess uud dabei eine Vertretung der Chloratome durch die Anilidogruppe beobachtete, schloss sich dieser Ansicht an und glaubt, dass auch das Phospham, dessen Dampfdichte noch nicht bestimmt werden konnte, nach seinem Verhalten den Ring $P_3{}^{VI}N_3$ enthalte, dessen sechs Affinitäten durch drei Imidgruppen gesättigt seien, dass ihm also die Formel



zukäme.

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Anilin wurde zuerst von Tait [2]) untersucht, welcher hierbei eine Verbindung von einem Mol. Phosphortrichlorid mit drei Mol. Anilin erhalten haben will, die er als das Chlorhydrat des Phosphortrianilids, von der Formel $P(NH_2C_6H_5Cl)_3$ betrachtet. Jackson und Menke [3]) konnten bei Wiederholung der Versuche die obige Verbindung nicht erhalten; sie glauben, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf überschüssiges Anilin zwei Chloratome durch die Anilido-

1) Berl. Ber. 1884. 1910.
2) Zeitschr. 1865. 648.
3) Amer. Chem. Journ. 6. 89.

gruppe ersetzt und neben Anilinchlorhydrat die Verbindung $PCl(NHC_6H_5)_2$, das Phosphormonochlordianilid, gebildet werde. Eine Isolierung dieses Körpers gelang ihnen nicht, sie erhielten aber durch Fällen der alkoholischen Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasser den Körper $P(OH)(NHC_6H_5)_2$, der ja nur durch Zersetzung des zuerst gebildeten Körpers $PCl(NHC_6H_5)_2$ durch Wasser entstanden sein kann.

Wenn auch diese letztern Versuche über das Verhalten des Phosphortrichlorids gegen Anilin noch mancher Ergänzungen bedürfen, so machen sie es doch gewiss, dass ein rein anorganisches Haloid ebenfalls im Stande ist, seine Halogenatome gegen die Anilidogruppe auszutauschen. Sie machen es zugleich wahrscheinlich, dass die additionellen Verbindungen der andern Haloide der säurebildenden Elemente mit Basen nur Gemenge derartiger Amidverbindungen mit nebenher gebildeten Halogenhydraten der Basen sind, wenn auch eine Trennung der beiden Verbindungen wegen der voraussichtlich leichten Zersetzbarkeit der Amide und des Mangels an geeigneten Lösungsmitteln meist nur schwierig, in vielen Fällen ganz unmöglich sein wird.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Anschütz unterzog ich die Einwirkung der Haloide des sich an den Phosphor enge anschliessenden Arsens auf Basen einer erneuten Prüfung, in der Absicht, durch geeignet gewählte Reactionsbedingungen und Lösungsmittel die additionellen Verbindungen, welche hierbei entstehen sollen, in Arsenamidverbindungen und Halogenhydrate der Basen zu zerlegen.

I. Einwirkung von Ammoniak auf die Arsenhaloide.

Die Ersten, welche ein Arsenhaloid, das Arsentrichlorid, mit einer Base, dem Ammoniak, in Reaction brachten, waren Liebig und Wöhler [1]). Sie erhielten durch Einleiten von Ammoniak in Arsentrichlorid bis zur Sättigung einen weissen, in heissem Wasser und Alkohol löslichen Körper, der von

1) Annal. 11. 139.

concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Rückbildung von Arsentrichlorid zersetzt wurde. Analysirt wurde die Substanz erst von Persoz[1]), der ihr die Formel $AsCl_3 + 4NH_3$ gibt; Rose[2]) dagegen fand ihre Zusammensetzung $2\,AsCl_3 + 7\,NH_3$. Die Vermutung der Körper sei ein Gemenge von Chlorammonium und einem Arsenchlorimid, sprach zuerst Pasteur[3]) aus, welcher die Formel $2\,AsClNH + 4\,NH_4Cl + NH_3$ aufstellte. Er begründet diese damit, dass die Substanz beim Erhitzen zuerst Ammoniak abspalte und dann ein Sublimat liefere, in welchem sich cubische Krystalle befänden, die er für Chlorammonium hält. Eine Erklärung für die merkwürdige Bindung des Ammoniaks in seiner Formel zu geben, vermeidet er; eine Trennung des Chlorammoniums von der Arsenverbindung gelang ihm nicht.

Er gibt ferner an, der Körper werde beim Behandeln mit kochendem Wasser unter Ammoniakabspaltung vollständig in Arsentrioxyd und Chlorammonium zersetzt; in der Kälte werde unter Erwärmung ebenfalls Ammoniak abgespalten, aus der Lösung setze sich (beim Erkalten) ein krystallinischer, festhaftender Niederschlag ab, welcher die Zusammensetzung $Cl_2As_4N_2H_{10}O_7$ habe, und den er sich aus 4 Mol. $AsClNH$ durch Aufnahme von 7 Mol. Wasser neben Chlorammonium entstanden denkt nach der Gleichung

$$4\,AsClNH + 7\,H_2O = 2\,NH_4Cl + Cl_2As_4N_2H_{10}O_7.$$

Dies die Angaben der ältern Forscher.

Neuerdings glaubt Landau[4]) die dem Rose'schen Körper $2\,AsCl_3 + 7\,NH_3$ entsprechende Brom-Verbindung durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Arsentribromid in wasserfreiem Benzol erhalten zu haben. Der ausgefallene weisse Körper glich in jeder Weise dem entsprechenden Chlorkörper; die davon getrennte Benzollösung scheint nicht

1) Ann. chim. phys. (1830) 44. 320.
2) Ann. 40. 240.
3) Ann. 68. 307. — Journ. de chimie et pharm. XIII. 395.
4) Inaug. Dissert. Berlin 1888.

weiter geprüft worden zu sein. Von dem Producte gibt Landau nur 2 Analysen; er findet nämlich:

	gefunden:	berechnet für $2\,AsBr_3 + 7\,NH_3$:
N:	12.7	13.08
Br:	64.7	64.09

Die gefundenen Zahlen stehen nicht im Verhältnisse 6 Br: 7 N, sondern 9 Br: 10 N, würden also eher einer Formel $3\,AsBr_3 + 10\,NH_3$ entsprechen. Die Formel $2\,AsBr_3 + 7\,NH_3$ ist also nicht unbedingt anzunehmen. Eine dem Pasteur'schen Körper $Cl_2\,As_4\,N_2\,H_{10}\,O_7$ entsprechende Bromverbindung konnte Landau nicht erhalten.

Endlich verflüchtigte Besson [1]) die Arsenhaloide in einer Ammoniakatmosphäre und erhielt aus dem Chlorid ein schwachgelbes Pulver von der Zusammensetzung $AsCl_3 + 4\,NH_3$ und aus dem Bromid, abweichend von Landau, den gelben Körper $AsBr_3 + 3\,NH_3$.

Nach den Erfahrungen, welche ich bei den später zu besprechenden Versuchen über die Reaktion zwischen Arsenhaloiden und aromatischen Basen gemacht habe, erscheint es der Analogie nach wahrscheinlich, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Arsentrichlorid (oder -tribromid) ein Körper von der Formel $AsCl(NH_2)_2$ (bezw. $AsBr(NH_2)_2$) neben NH_4Cl (bezw. NH_4Br) bildet, nach der Gleichung

$$AsCl_3 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + AsCl(NH_2)_2.$$

Analog der entsprechenden Anilinverbindung müsste sich dieser Körper durch Wasser in Arsentrioxyd, Chlorammonium und Ammoniak spalten, nach der Gleichung

$$2\,AsCl(NH_2)_2 + 3\,H_2O = As_2O_3 + NH_3 + 2\,NH_4Cl.$$

Thatsächlich zersetzt sich auch der Rose'sche Körper durch heisses Wasser in Arsentrioxyd, Ammoniak und Chlorammonium.

Um diese Verhältnisse klarzustellen und eine Trennung des vermuteten Arsenmonochlordiamids vom nebenher gebildeten Chlorammonium zu ermöglichen, schlug ich den bei

1) Compt. rend. 110. 1258. (Berl. Ber. 23. R. 549.)

der Einwirkung von Anilin auf Arsentrichlorid mit Erfolg benutzten Weg ein und liess unter Ausschluss jeder Feuchtigkeit auf in trocknem Äther oder Chloroform gelöstes Arsentrichlorid Ammoniak bis zur Sättigung einwirken.

Die angestellten Versuche hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg, da stets die ganze Menge des Arsens in den Niederschlag ging und die überstehende Lösung nach der vollständigen Sättigung überhaupt Nichts mehr gelöst enthielt. Die Analyse des Niederschlags ergab nach 15stündigem Verweilen desselben im Vacuum über Schwefelsäure Zahlen, welche auf die Formel von Persoz $AsCl_3 + 4\,NH_3$ stimmten.

0.2515 gr ergaben 0.1230 As_2S_3 (29.82% As)
0.2510 gr ergaben 0.43 AgCl (42.35% Cl)

berechnet für $2\,AsCl_3 + 7\,NH_3$ (Rose)	berechnet für $AsCl_3 + 4\,NH_3$ (Persoz)	gefunden
As: 31.18	30.12	29.82
Cl: 44.07	42.57	42.35

Dieselbe Zusammensetzung kommt nun auch einem Gemenge zu von 1 Mol. $AsCl(NH_2)_2$ und 2 Mol. Chlorammonium, welches man erhalten sollte, wenn die Reaktion analog der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Arsentrichlorid nach der Gleichung

$$AsCl_3 + 4\,NH_3 = AsCl(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

verläuft. Daraus, dass nun gerade 4 Mol. Ammoniak aufgenommen werden, sowie dass, wie ein besonders angestellter Versuch bestätigte, beim Behandlen des Niederschlags mit Wasser er Ammoniak abspaltet und Arsentrioxyd und Chlorammonium gebildet werden, darf man mit einiger Sicherheit den Schluss ziehen, dass die Reaction wirklich nach obiger Gleichung verläuft. Die Trennung des vermuteten Arsenmonochlordiamids von dem ausserdem gebildeten Chlorammonium ist leider durch seine absolute Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der Unmöglichkeit der Anwendung von Wasser nicht zu erzielen.

Der Vollständigkeit liess ich Ammoniak unter genau denselben Bedingungen auch auf Arsentribromid bis zur Sättigung einwirken; der erhaltene Niederschlag war weiss, glich vollständig dem Chlorkörper und gab nach 12 stündigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure Zahlen, welche weder auf Landau's Formel $2\,AsBr_3 + 7\,NH_3$, noch auf Besson's Formel $AsBr_3 + 3\,NH_3$, sondern auf die Formel $AsBr_3 + 4\,NH_3$ stimmten.

0.4435 gr gaben 0.1405 gr As_2S_3 (19.32% As)
0.4320 gr gaben 0.6310 gr AgBr (62.29% Br)

berechnet für $2\,AsBr_3 + 7\,NH_3$	berechnet für $AsBr_3 + 4\,NH_3$	gefunden
As: 20.03	19.58	19.32
Br: 64.09	62.66	62.29

Die abgegossene Flüssigkeit enthielt Nichts mehr gelöst. Die Zusammensetzung und das Verhalten des Niederschlages machen es wahrscheinlich, dass die Reaction hier analog nach der Gleichung

$$AsBr_3 + 4\,NH_3 = AsBr''(NH_2)_2 + 2\,NH_4Br$$

verläuft, wenn auch die Isolierung des Arsenmonobromdianilids nicht zu ermöglichen ist.

II. Einwirkung von Anilin auf die Arsenhaloide.

Den naheliegenden Gedanken, statt des Ammoniaks ein substituirtes Ammoniak, also ein organisches Amin, auf Arsenhaloide einwirken zu lassen, brachte zuerst H. Schiff[1]) zur Ausführung. Er liess Arsentrichlorid auf Anilin einwirken und beobachtete die unter starker Erwärmung vor sich gehende Bildung eines krystallinischen, gegen 90° schmelzenden, unzersetzt zwischen 205 und 210° siedenden, unter Abscheidung von Arsentrioxyd in Wasser etwas löslichen Körpers, den er für das Chlorhydrat des „Arsenanils" von der Formel $As(NHC_5H_5)_3(HCl)_3$ hält, ohne die analytischen Daten dafür anzugeben.

1) Compt. rend. 56. 1095. — Zeitschr. 1863. 477.

Leeds [1]) wiederholte den Schiff'schen Versuch und fand, dass dabei ein Körper entsteht, dem er zwar die Zusammensetzung $AsCl_3 . 3 NH_2 C_6 H_5$ zuschreibt, der aber in seinen Eigenschaften wesentlich von dem von Schiff erhaltenen abweichen soll. Nach Leeds entsteht der Körper schon in der Kälte unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, und bildet weisse, aus Alkohol umkrystallisierbare Krystalle, welche nicht schmelzen, sondern im Vacuum bei ca. 200° sublimieren, und durch Salzsäure in Arsentrichlorid und Anilinchlorhydrat zersetzt werden.

Diese Angaben suchte Landau [2]) durch Studium der Einwirkung von organischen Basen auf Arsentribromid zu vervollständigen. Er liess auf in einem Lösungsmittel, meist Benzol, gelöstes Arsentribromid primäre, secundäre und tertiäre Basen einwirken und untersuchte die sich hierbei bildenden Niederschläge. Er will so folgende Körper erhalten haben: Bei Einwirkung von

1) Äthylamin in Benzol:
$$AsBr_3 + 4 NH_2 C_2 H_5 + H_2 O$$
2) Dipropylamin in Chloroform:
$$AsBr_3 + 4 NH (C_3 H_7)_2 + H_2 O$$
3) Trimethylamin in Benzol:
$$AsBr_3 + 3 N (CH_3)_3$$
4) Triäthylamin in Benzol (oder Chloroform):
$$AsBr_3 + 3 N (C_2 H_5)_3$$
5) Anilin in Benzol:
$$AsBr_3 + 3 NH_2 C_6 H_5 + H_2 O$$
6) Diphenylamin in Benzol:
$$AsBr_3 + 3 NH (C_6 H_5)_2 + H_2 O$$
7) Diäthylanilin in Benzol:
$$AsBr_3 + 3 N (C_2 H_5)_2 C_6 H_5$$
8) Toluylendiamin in Äther:
$$AsBr_3 + 3 C_6 H_3 CH_3 (NH_2)_2 .$$

---

1) Amer. Chem. Soc. J. 3. 1882. — Jahresber. 1882. 501.
2) Inaug. Dissert. Berlin 1888.

Bei Gelegenheit der Einwirkung von Anilin auf Arsentribromid wiederholte Landau auch die Reaction zwischen Anilin und Arsentrichlorid, liess jedoch die Substanzen nicht direct, sondern beide in Benzol gelöst auf einander einwirken. Er konnte so aber weder den Schiff'schen noch den Leeds'schen Körper erhalten, erhielt vielmehr einen bei 190° schmelzenden, weissen, krystallinischen Körper, dem er die Formel $AsCl_3 + 4\ NH_2\,C_6\,H_5 + H_2\,O$ beilegte.

Diese von Landau erhaltenen Resultate bieten der Kritik manche Angriffspunkte. Es erscheint zunächst auffallend, dass bei Anwendung der primären und secundären aliphatischen Basen das Reactionsproduct 4 Mol. Base, bei den aromatischen nur 3 Mol. auf ein Mol. Bromid enthalten soll. Landau arbeitet zwar nicht unter sich stets gleich bleibenden Bedingungen; er gibt bald die Lösung der Base zu der des Bromids, bald umgekehrt; bisweilen wendet er die Base unverdünnt an. Hierbei gibt er keine Andeutung über die Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen, während es nach meinen spätern Versuchen von grossem Einfluss auf den Gang der Reaction ist, welche der beiden Componenten im Ueberschuss vorhanden ist; ebenso gibt er nicht die Mengen der erhaltenen Niederschläge an. Ferner untersucht er nur diese letztern und scheint die davon getrennten Flüssigkeiten nie einer nähern Prüfung unterzogen zu haben, während, wenn Äther oder Chloroform als Lösungsmittel angewandt wird, diese den grössten Theil der gebildeten organischen Arsenverbindungen gelöst enthalten.

Am meisten aber fällt bei Landau's Angaben auf, dass die mit primären und secundären Basen erhaltenen Producte ein Molekül Wasser enthalten sollen, während er doch sauerstofffreie Substanzen in sauerstofffreien Lösungsmitteln (Benzol oder Chloroform) auf einander einwirken liess, und man annehmen muss, dass er die angewandten Materialien vorher getrocknet hatte, wenn er dies auch nicht besonders erwähnt. Die Anwesenheit von Sauerstoff in unter diesen Verhältnissen gebildeten Producten ist ein chemisches Rätsel, und kann nur dadurch erklärt werden, dass die beschriebenen und

analysierten Körper schon die Zersetzungsproducte der ursprünglich entstandenen und durch Berührung mit der Luftfeuchtigkeit beim Filtrieren oder sonst veränderten Substanzen sind. Merkwürdigerweise scheint Landau in dem Auftreten des Wassers in den erhaltenen Körpern nichts Auffälliges gefunden zn haben; er versucht wenigstens keine Erklärung dafür zu geben, berührt überhaupt die Thatsache mit keinem Worte. In enger Beziehung hierzu steht, dass die analytischen Daten sehr spärlich sind und häufig erheblich von der Theorie abweichen. So schliesst er die Zusammensetzung der Substanzen 1 und 2 nur aus der Uebereinstimmung von je 2 Elementaranalysen mit den von ihm aufgestellten Formeln, ebenso bei 4; bei 6 und 8 aus einer Elementaranalyse und einer Brombestimmung, bei 3 und 7 ja nur aus einer Elementaranalyse. Dagegen gibt er, trotzdem das angebliche Vorhandensein von Sauerstoff durch eine vollständige Bestimmung aller andern Bestandtheile bewiesen werden musste, in der ganzen Arbeit keine einzige Arsenbestimmung!

Diese Umstände liessen Landau's Angaben nicht einwurfsfrei erscheinen und machten eine nochmalige Prüfung des Verhaltens von Arsenhaloiden gegen organische Basen wünschenswert.

Schon ehe ich Kenntniss von der Landau'schen Arbeit erhielt, hatte ich begonnen, die Schiff'schen Versuche zu wiederholen, geleitet von dem Gedanken, es könnten bei der Einwirkung von Anilin auf Arsentrichlorid die Chloratome des letztern successive durch den Anilidrest unter Bildung von Chlorwasserstoff ersetzt werden. Der von Schiff beschriebene Körper $As(NH_2C_6H_5Cl)_3$ würde dann ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und einem Chlorarsenanilide darstellen. Bestärkt wurde ich hierin dadurch, dass wiederholte Analysen von verschiedenen Darstellungen des genau nach Schiff's Angaben dargestellten und durch Waschen mit trocknem Äther vom überschüssigen Anilin befreiten Körpers stets sowohl von einander als von denen von obiger Formel geforderten abweichende Zahlen für Arsen und Chlor gaben. Um nun eine Isolierung der vermuteten Chlorarsenanilide zu

ermöglichen, wurde die Reaction ausschliesslich in einem Lösungsmittel vorgenommen, in dem Anilinchlorhydrat unlöslich ist, nämlich in sorgfältig getrocknetem Äther oder Chloroform. Vorversuche ergaben nun, dass wirklich bei Anwendung von diesen Lösungsmitteln beträchtliche Mengen Arsen und Chlor enthaltender, gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlicher organischer Substanz in der Lösung blieben und dass der gebildete Niederschlag durch fortgesetztes Auswaschen unter Ausschluss von Feuchtigkeit fast ganz von Arsen befreit und dann als fast reines Anilinchlorhydrat erkannt werden konnte.

Ferner stellte sich heraus, dass die Mengenverhältnisse der Substanzen, welche in Reaction treten, auf dem Gang derselben von grossem Einflusse sind. Lässt man nämlich auf Arsentrichlorid höchstens 2 Mol. Anilin einwirken, so wird nur ein Chloratom durch die Anilidogruppe ersetzt; bringt man aber das Chlorid zu einem Ueberschusse von Anilin, so wird noch ein zweites Chloratom gegen den Anilidrest ausgetauscht. Im ersten Falle erhält man als Hauptproduct das gelbe Arsenmonanilidodichlorid $AsCl_2NHC_6H_5$, im zweiten das weisse Arsenmonochlordianilid $AsCl(NHC_6H_5)_2$, zu deren Beschreibung ich nun übergehe.

Zuvor bemerke ich noch, dass ich kurz nach meinen ersten erfolgreichen Versuchen Kenntniss von der Landau'schen Arbeit erhielt, mich dadurch aber nicht abhalten liess, die Reaction zwischen Arsentrichlorid und Anilin weiter zu studieren, da Landau, ebenso wie ich den Schiff'schen Körper nicht erhalten, ich aber zeigen konnte, dass der von Landau bei obiger Reaction erhaltene Körper aus einem Gemenge von Anilinchlorhydrat und einem organischen Arsenkörper besteht.

Später wiederholte ich auch die von Landau vorgenommene Reaction zwischen Arsentribromid und Anilin und konnte hier ebenfalls nachweisen, dass der von ihm beschriebene Körper $AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$ kein einheitlicher ist, dass vielmehr je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Componenten die den oben erwähnten Chloriden entsprechenden Bromide neben Anilinbromhydrat gebildet werden.

Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Arsentrichlorid.

Arsenmonanilidodichlorid, $AsCl_2NHC_6H_5$.

Lässt man in eine Lösung von einem Molekül Arsentrichlorid in trocknem Äther oder Chloroform langsam unter Umschütteln eine Lösung von einem Molekül Anilin ebenfalls in Äther oder Chloroform einfliessen, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein weisser Niederschlag von Anilinchlorhydrat aus, die Flüssigkeit färbt sich gelb und enthält jetzt den Körper $AsCl_2NHC_6H_5$ gelöst. Der sich hierbei abspielende Vorgang wird durch die Gleichung

$$AsCl_3 + 2NH_2C_6H_5 = AsCl_2NHC_6H_5 + NH_3C_6H_5Cl$$

ausgedrückt. Da die entstehende Arsenverbindung im höchsten Grade gegen Feuchtigkeit empfindlich ist, muss man mit der peinlichsten Sorgfalt bei der Reaction jede Feuchtigkeit fern zu halten suchen. Notwendig für einen glatten Verlauf ist, dass das Chlorid immer in starkem Überschuss vorhanden ist, da sonst die Reaction weitergeht und ein Theil des gebildeten Arsenmonanilidodichlorids weiter in das später zu beschreibende Arsenmonochlordianilid übergeführt wird. Ich wandte daher stets die doppelte Menge des notwendigen Arsentrichlorids, also 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Trichlorid an.

Die Trennung der gelben Lösung vom Niederschlage machte anfänglich grosse Schwierigkeiten wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des gelösten Arsenkörpers gegen Feuchtigkeit, da die Flüssigkeit schon beim Filtrieren durch die Feuchtigkeit der Luft stark zersetzt wird. Die Trennung wurde daher durch Decantation vorgenommen. Nachdem alle Anilinlösung in die Arsentrichloridlösung eingelaufen war, wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zwei bis drei Stunden an einem kühlen Orte im Dunkeln stehen gelassen; der Niederschlag hatte sich dann abgesetzt und die Flüssigkeit war völlig klar. Sie wurde nun möglichst rasch durch einen mit einem Wattepfropf versehenen Trichter, der vorher sorgfältig getrocknet worden war, abgegossen, soweit sie klar blieb. Zu dem zurückgebliebenen Niederschlage wurde ein dem abgegossenen gleiches Volum trocknen Äthers gegeben und absitzen gelassen.

Der Niederschlag, welcher zuerst meist durch beigemengtes nicht gelöstes Arsenmonanilidodichlorid schwach gelb gefärbt war, erschien hiernach immer rein weiss. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann wieder durch Decantation durch ein frisches Wattefilter mit der zuerst abgegossenen vereinigt und dieses Auswaschen noch einige Male wiederholt. Bei gutem Abschluss von Feuchtigkeit ist der Niederschlag nach 6- bis 8maligem Auswaschen fast völlig arsenfrei und zeigt scharf den Schmelzpunkt des Anilinchlorhydrats 192—193 °. Eine Analyse eines auf die beschriebene Weise 6mal ausgewaschenen Niederschlages ergab auch hinreichend auf Anilinchlorhydrat stimmende Zahlen:

1) 0.177 gr → 0.359 gr CO_2 & 0.1 gr H_2O,
2) 0.348 gr → 0.705 gr CO_2 & 0.195 gr H_2O,
3) 0.157 gr → 0.171 gr AgCl,
4) 0.172 gr → 0.188 gr AgCl,
5) 0.2595 gr → 24 ccm N bei 17 ° & 757.5 mm,

berechnet für $NH_2C_6H_5Cl$	1	2	3	4	5
C: 55.60	55.31	55.25	—	—	—
H: 6.18	6.28	6.22	—	—	—
Cl: 27.41	—	—	26.92	27.02	—
N: 10.81	—	—	—	—	10.84

Die letzten Spuren von Arsen zu beseitigen, gelang nie, was bei der grossen Empfindlichkeit des Anilidodichlorids leicht erklärlich ist, da bei den Operationen alle Feuchtigkeit unmöglich auszuschliessen ist; es enthielt jedoch keiner der verschiedenen, zur Controle analysierten Niederschläge nach 4maligem Auswaschen mehr als 2 Procent Arsen. Die Menge der Niederschläge entsprach fast stets quantitativ der Hälfte des angewandten Anilins, berechnet als Chlorhydrat; so erhielt ich

aus 33 gr Anilin 22.2 gr statt 23.1 gr Niederschlag,
„ 13.6 „ „ 9.3 „ „ 9.5 „ „
„ 53 „ „ 35.4 „ „ 37.1 „ „
„ 35.6 „ „ 24.5 „ „ 24.9 „ „

Die vom Anilinchlorhydrat abgegossenen ätherischen Lösungen wurden vereinigt und der Äther zum grössten Theil auf dem Wasserbade abdestilliert. Aus der zurückbleibenden dicken gelben Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten im Vacuum über Phosphorpentoxyd gelbe Krystallkrusten ab, welche nach der Trennung von der Mutterlauge durch Waschen mit wenig trocknem Äther von dem noch anhaftenden Arsentrichlorid befreit wurden. Sie enthielten neben dem Monanilidodichlorid noch beträchtliche Mengen von Anilinchlorhydrat, welches in einer ätherischen Lösung von Arsentrichlorid etwas löslich ist. Um die Arsenverbindung von diesem, sowie von dem hartnäckig anhaftenden Arsentrichlorid vollständig zu befreien, ist ein mehrmaliges Umkrystallisieren aus trocknem Äther notwendig, worin sie sich beim Erwärmen leicht löst, während Anilinchlorhydrat zurückbleibt. Eine geringe Menge von dem später zu beschreibenden Arsenmonochlordianilid, welche sich bei der Reaction stets nebenbei bildet, bleibt wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers in Äther beim ersten Umkrystallisieren zurück.

Die Substanz besitzt kein grosses Krystallisations-Vermögen. Verschiedene Darstellungen gingen dadurch verloren, dass nach dem Abdestillieren des Äthers die zurückbleibende dicke Flüssigkeit auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte, oder aber der Körper nach dem Wiederlösen in Äther beim Verdunsten als brauner Syrup zurückblieb. Die Ursachen, von welchen dies abhängt, scheinen einerseits in der Menge des überschüssigen Arsentrichlorids sowie des als Verdünnungsmittel angewandten Äthers zu liegen, welch letzern innerhalb nicht zu weiter Grenzen zu halten sich als zweckmässig erwies. Andrerseits scheint die Länge der Zeit, während der man nach beendeter Reaction die Lösung des gebildeten Arsenkörpers mit dem überschüssigen Arsentrichlorid in Berührung lässt, sowie das Licht von schädlichem Einfluss zu sein, weshalb man vortheilhaft die Reactionsflüssigkeit schon nach 2 bis 3 Stunden verarbeitet und die Lösungen stets vor dem Lichte geschützt hält. Immerhin

war auch im günstigsten Falle die Ausbeute an reiner Substanz nur eine sehr geringe.

In reinem Zustande, nach 4- bis 5maligem Umkrystallisieren, bildet der Körper gelbe zusammenhängende Krystallkrusten oder ein feines gelbes Krystallpulver. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.5575 gr → 0.2875 gr As_2S_3,
2) 0.3210 gr → 0.1650 gr As_2S_3,
3) 0.2755 gr → 0.1410 gr As_2S_3,
4) 0.6050 gr → 0.6685 gr CO_2 und 0.1390 gr H_2O,
5) 0.4100 gr → 0.4540 gr CO_2 und 0.1 gr H_2O,
6) 0.3955 gr → 0.4380 gr CO_2 und 0.0935 gr H_2O,
7) 0.6805 gr → 37.5 ccm N bei 21.3 ° und 763.8 mm,
8) 0.3385 gr → 17.2 ccm N bei 6 ° und 764.35 mm,
9) 0.1790 gr → 0.2145 gr Ag Cl,
10) 0.2725 gr → 0.3265 gr Ag Cl,
11) 0.0900 gr → 0.1075 gr Ag Cl,
12) 0.1150 gr → 0.1380 gr Ag Cl,

berechnet für $AsCl_2NHC_6H_5$	1	2	3	4	5	6
As: 31.51	31.45	31.38	31.22	—	—	—
C: 30.29	—	—	—	30.14	30.20	30.20
H: 2.51	—	—	—	2.55	2.71	2.63
	7	8	9	10	11	12
N: 5.91	6.3	6.22	—	—	—	—
Cl: 29.78	—	—	29.61	29.62	29.53	29.66

Die Analysen 1, 4, 7, 9 und 10 sind von Substanz derselben Darstellung. Der Körper schmilzt bei 87—88 ° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur zersetzt, wie Destillationsversuche ergaben. Er ist in

trocknem Äther, sowie besonders in Chloroform beim Erwärmen leicht löslich, schwerer in Benzol. Besonders ausgezeichnet ist er durch seine grosse Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. Schon an feuchter Luft zersetzt er sich rasch unter Weissfärbung und Ausstossung von Chlorwasserstoff, augenblicklich in Berührung mit Wasser, unter Bildung von Arsentrioxyd, Chlorwasserstoff und Anilinchlorhydrat, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\ AsCl_2\ NHC_6H_5 + 3\ H_2O = As_2O_3 + 2\ HCl + 2\ NH_3C_3H_5Cl;$$

Alkohol wirkt ähnlich, ebenso Alkalien; die Zersetzung durch letztere erfolgt nach der Gleichung

$$AsCl_2\ NHC_6H_5 + 5\ NaOH = AsO_3Na_3 + 2\ NaCl + 2\ H_2O + NH_2C_6H_5.$$

Um dies zu beweisen, wurde eine Zersetzung durch Alkali quantitativ durchgeführt. 1.8 gr Substanz wurden durch starke Natronlauge zersetzt, das abgeschiedene Anilin mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach sorgfältiger Trennung von der wässerigen über ausgeglühtem Kalk getrocknet und das Anilin durch trocknen Chlorwasserstoff als Chlorhydrat gefällt. Der Niederschlag wog nach dem Verjagen des Äthers und Chlorwasserstoffs im Vacuum über Ätzkali und Phosphorpentoxyd 0.92 gr statt 0.97 gr. Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und das Arsen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; ich erhielt so 0.91 gr statt 0.93 gr Arsentrisulfid.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf überschüssiges Anilin.

Arsenmonochlordianilid. $AsCl(NHC_6H_5)_2$.

Lässt man auf Arsentrichlorid mehr als zwei Mol. Anilin einwirken, so wird, wie schon oben erwähnt, ein weiteres Chloratom abgespalten und durch die Anilidogruppe ersetzt, unter Bildung des Arsenmonochlordianilids.

Am zweckmässigsten verfährt man, wenn man die ätherische Lösung von Arsentrichlorid langsam in die des Anilins

einfliessen lässt und dabei Sorge trägt, dass auf ein Molekül des angewandten Arsentrichlorids mindestens 4, am zweckmässigsten ungefähr 6 Mol. Anilin kommen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$As Cl_3 + 4 NH_2 C_6 H_5 = As Cl (NH C_6 H_5)_2 + 2 NH_3 C_6 H_5 Cl.$$

Die Bedingungen sind, abgesehen dass man die Arsentrichloridlösung zur Anilinlösung einfliessen lässt, dieselben wie bei der Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Arsentrichlorid. Auf möglichsten Ausschluss von Feuchtigkeit hat man auch hier zu achten.

Beim Eintropfen des Arsentrichlorids beginnt sofort die Ausscheidung eines weissen Niederschlages unter starker Erwärmung; die darüberstehende Flüssigkeit bleibt farblos. Die Trennung derselben vom Niederschlage sowie das Auswaschen desselben bewerkstelligt man durch Decantation, wie ich es bei der Darstellung des Arsenmonanilidodichlorids beschrieben habe. Zweckmässig nimmt man die Trennung möglichst rasch nach beendigter Reaction vor, da sich das gebildete Dianilid wegen seiner Schwerlöslichkeit meist schon nach kurzer Zeit aus der Lösung in schönen klaren Krystallen ausscheidet.

Den Niederschlag muss man häufiger auswaschen als beim Monanilidodichlorid, um das Arsen vollständig zu entfernen. Nach 6maligem Auswaschen enthielt jedoch keine der untersuchten Fällungen mehr als 2% Arsen, eine 8mal ausgewaschene zeigte nur mehr Spuren davon, schmolz constant bei 193° und gab folgende analytische Daten:

1) 0.496 gr gaben 1.004 gr CO_2 und 0.2685 gr HO_2,
2) 0.47 gr gaben 0.517 gr Ag Cl

berechnet für $NH_3 C_6 H_5 Cl$		gefunden 1.	2.
C:	55.60	55.21	—
H:	6.18	6.02	—
Cl:	27.41	—	27.2
N:	10.81	—	—

Die Menge der erhaltenen Niederschläge waren stets fast quantitativ die von der Reactionsgleichung entsprechend den angewandten Mengen Arsentrichlorid geforderten an Anilinchlorhydrat: so gaben

12.4 gr	$AsCl_3$	→ 16.8	$NH_3C_6H_5Cl$	statt	17.7
9 „	„	→ 12.1	„	„	12.8
23.8 „	„	→ 33.4	„	„	33.9

Die vom Niederschlage getrennte Lösung überliess ich einige Tage sich selbst, um eine erste, gewöhnlich ganz reine Krystallisation zu erhalten. Sie wurde dann abgegossen, mit den Waschflüssigkeiten vereinigt und der Aether grösstentheils auf dem Wasserbade verjagt. Aus der zurückbleibenden dicken gelben Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten im Vacuum über Phosphorpentoxyd reichlich weisse Krystallkrusten ab, welche das Dianilid, gemengt mit Anilinchlorhydrat, darstellten. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig trockenem Aether gewaschen, und zur Entfernung des beigemengten Anilinchlorhydrats, aus heissem trocknem Aether, unter Zusatz von etwas Anilin, umkrystallisiert. Die Verbindung ist nämlich im Aether allein auch in Wärme nur sehr schwer löslich, ihre Löslichkeit wird aber durch Zusatz von Anilin zum Lösungsmittel beträchtlich erhöht.

Das so mehrmals umkrystallisirte und schliesslich mit reinem Aether gewaschene Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0.167 gr → 0.069 gr As_2S_3,
2) 0.2345 gr → 0.0975 gr As_2S_3,
3) 0.17 gr → 0.082 gr $AgCl$,
4) 0.1205 gr → 0.058 gr $AgCl$,
5) 0.2285 gr → 0.11 gr $AgCl$,
6) 0.2625 gr → 21 ccm N bei 9.5 ° und 763.8 mm,
7) 0.3005 gr → 0.5395 gr CO_2 und 0.108 gr H_2O,
8) 0.221 gr → 0.3965 gr CO_2 und 0.08 gr H_2O,
9) 0.271 gr → 0.4845 gr CO_2 und 0.1015 gr H_2O,

berechnet für $AsClNH(C_6H_5)_2$		1	2	3	4	5
As:	25.47	25.23	25.35	—	—	—
Cl:	12.06	—	—	11.92	11.90	11.91

		6	7	8	9
N:	9.51	9.65	—	—	—
C:	48 89	—	48.96	48.93	48.76
H:	4.07	—	3.99	4.02	4.16

Die Analysen 1, 3, 6, 7 und 8 sind von Substanz einer und derselben Darstellung. Die Verbindung bildet in reinem Zustande nach rascher Krystallisation kleine weisse Krystallwärzchen, bei langsamer anscheinend rhombische klare Krystalle, die aber in Berührung mit der Luft sofort trübe werden. Sie ist in kaltem Äther und Chloroform fast, in Benzol ganz unlöslich, in heissem Äther, Chloroform und Xylol etwas löslich, dagegen leicht löslich in warmem Anilin. Sie schmilzt bei 127—128° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich bei weiterm Erhitzen unter Schwärzung und Abspaltung von Anilin zersetzt. Gegen Feuchtigkeit ist die Verbindung empfindlich, wenn auch nicht so sehr wie das Monanilidodichlorid. Sie wird von Wasser in der Kälte allmählich, in der Wärme sehr rasch zersetzt, ebenso von Alkalien, und zwar in Arsentrioxyd, Anilin und Anilinchlorhydrat, bezw. Alkalichlorid, nach den Gleichungen

$$2\,AsCl(NHC_6H_5)_2 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 2\,NH_2C_6H_5 + 2\,NH_3C_6H_5Cl,$$

bezw. $$AsCl(NHC_6H_5)_2 + 4\,NaOH = AsO_3Na_3 + NaCl + 2\,NH_2C_6H_5 + H_2O.$$

Aehnlich zerfällt sie durch Alkohol in der Kälte allmählich, rascher in der Wärme unter Zurückbleiben von Arsentrioxyd.

Um die Zersetzung durch Alkali quantitativ verfolgen zu können, wurden 2.85 gr Substanz mit Natronlauge zerlegt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, und unter Innehaltung der oben bei der Zersetzung des Monanilidodichlorids be-

schriebenen Bedingungen in der ätherischen Lösung das Anilin, in der wässerigen das Arsen bestimmt. Es wurden erhalten 2.41 gr Anilinchlorhydrat statt 2.5 gr, und 1.1 gr Arsentrisulfid statt 1.2 gr. Die Zersetzung verläuft also auch hier quantitativ.

Das Arsenmonochlordianilid lässt sich auch direct aus dem Monanilidodichlorid erhalten. Ich liess zu einer Lösung von 3—4 Mol. Anilin in Aether eine solche von einem Mol. des Monanilidodichlorids zutropfen. Unter Abscheidung eines weissen Niederschlages entfärbte sich die Flüssigkeit. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde die Trennung vorgenommen, und er gut ausgewaschen, worauf er nur mehr Spuren Arsen enthielt und bei 193 ° schmolz. Aus der abgegossenen Flüssigkeit setzten sich nach einiger Zeit kleine klare Krystalle ab, welche sowohl durch ihr Aussehen als durch die scharfe Uebereinstimmung des Schmelzpunktes (127 °) sich als solche des Monochlordianilids ergaben.

Die Bildung des Arsenmonochlordianilids bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf überschüssiges Anilin ist insofern überraschend, als man aller Analogie nach erwarten durfte, dass hierbei alle Chloratome des Arsentrichlorids ersetzt werden und ein Trianilid des Arsens, bezw. der orthoarsenigen Säure, von der Formel $As(NHC_6H_5)_3$ gebildet werden würde, statt dessen aber das dritte Chloratom sich als besonders fest haftend erwies. Sodann muss Landau, welcher vor mir diese Reaction unter Anwendung eines Lösungsmittels studierte, notwendigerweise den Körper unter Händen gehabt haben, ohne ihn als chemisches Individuum zu erkennen. Er erhielt wenigstens bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf Anilin in Benzollösung einen weissen Körper; das Auftreten einer Gelbfärbung erwähnt er nicht; er muss also mit überschüssigem Anilin gearbeitet haben, da sich sonst wenigstens zum Theil, das gelbe Arsenmonanilidodichlorid gebildet haben müsste, dessen gelbe Farbe characteristisch ist. Ferner benutzte er Benzol als Lösungsmittel, in welchem das Monochlordianilid nahezu unlöslich ist. Es musste daher fast vollständig mit dem nebenher gebildeten Anilinchlor-

hydrat in den Niederschlag gehen, woher es kommen mag, dass er die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit ganz unerwähnt lässt.

Den Niederschlag selbst beschreibt er als bei 190° schmelzenden krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $AsCl_3 + 4NH_2C_6H_5 + H_2O$. Von dem ganz unerklärlichen Auftreten des Wassers, sowie überhaupt des Sauerstoffs, worüber ich schon oben gesprochen, ganz abgesehen, gibt er für diese Formel nur zwei Elementaranalysen, von denen die eine noch beträchtlich von den von seiner Formel geforderten Werten abweichende Zahlen gibt.

Neben den von mir erhaltenen Resultaten darf man unter diesen Umständen mit Sicherheit folgern, dass der Körper $AsCl_3 + 4NH_2C_6H_5 + H_2O$ nur ein Gemenge des Arsenmonochlordianilids mit Anilinchlorhydrat war.

Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Arsentribromid.

Arsenmonanilidodibromid. $AsBr_2NHC_6H_5$.

Da die bei der Einwirkung von Anilin auf Arsentrichlorid von mir erhaltenen Resultate so sehr von den von Schiff und Landau angegebenen abwichen, schien es mir nicht unzweckmässig, die von Letzterm vorgenommene Einwirkung von Anilin auf Arsentribromid, welche ihn zu dem Körper $AsBr_3 + 3NH_2C_6H_5 + H_2O$ führte, unter Anwendung von Äther als Lösungsmittel zu wiederholen. Da Vorversuche ergaben, dass auch hier neben dem Niederschlage ätherlösliche Substanzen, und zwar je nach dem Vorwiegen des Bromids oder der Base ein gelber und ein weisser Körper sich bildeten, schien es wahrscheinlich, dass diese die den Chloriden $AsCl_2NHC_6H_5$ und $AsCl(NHC_6H_5)_2$ entsprechenden Bromide seien, und dass Landau, da er wieder Benzol als Lösungsmittel benutzte, Gemenge dieser Bromide mit Anilinbromhydrat unter Händen hatte. Der Verlauf meiner Versuche bestätigte dies vollkommen.

Da aus Landau's Angaben hervorgeht, dass er Arsentribromid auf überschüssiges Anilin einwirken liess, werde ich

auf seine Angaben erst später zurückkommen und zuerst das Einwirkungsproduct von Anilin auf überschüssiges Arsentribromid beschreiben. Es ist dies das Arsenmonanilidodibromid, $AsBr_2NHC_6H_5$, welches sich nach der Gleichung $AsBr_3 + 2\,NH_2C_6H_5 = AsBr_2NHC_6H_5 + NH_3C_6H_5Br$ bildet. Die Reactionserscheinungen, sowie die Bedingungen, unter welchen die Reaction selbst, die Trennung der Flüssigkeit vom Niederschlage, das Auswaschen des letztern und endlich die Reinigung des gebildeten Arsenkörpers vorgenommen wurden, sind durchaus dieselben wie bei der Darstellung des Arsenmonanilidodichlorids. Die Menge des erhaltenen Niederschlages war auch hier stets fast quantitativ die der Hälfte des angewandten Anilins, berechnet als Bromhydrat, entsprechende; die Niederschläge enthielten nach mehrmaligem Auswaschen nie mehr als 3 Procent Arsen; ein besonders sorgfältig ausgewaschener ergab bei der Analyse nur mehr Spuren von Arsen; sonst gut auf Anilinbromhydrat stimmende Zahlen:

1) 0.204 gr gaben 0.306 gr CO_2 und 0.0825 H_2O.
2) 0.143 gr „ 0.152 gr AgBr,
3) 0.296 gr „ 0.315 gr AgBr,

berechnet für $NH_3C_6H_5Br$:		gefunden: 1	2	3
C:	41.38	40.91	—	—
H:	4.60	4.50	—	—
Br:	45.97	—	45.33	45.38
N:	8.05	—	—	—

Das Arsenmonanilidodibromid stellt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus trocknem Äther intensiv gelbe, zusammenhängende Krystalle dar, die bei 111 bis 113° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die sich beim weitern Erhitzen zersetzt. Es ist in Äther und Chloroform etwas schwerer löslich als das entsprechende Chlorid, gegen Feuchtigkeit womöglich noch empfindlicher; sonst gleicht es ihm in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten vollkommen.

Die Analyse ergab:

1) 0.1645 gr → 0.0615 gr As_2S_3
2) 0.069 gr → 0.0257 gr As_2S_3,
3) 0.1285 gr → 0.1437 gr AgBr,
4) 0.0705 gr → 0.0808 gr AgBr,
5) 0.0935 gr → 0.0748 gr CO_2 und 0.0175 gr H_2O,
6) 0.1465 gr → 0.1183 gr CO_2 und 0.027 gr H_2O.
7) 0.123 gr → 0.141 AgBr,
8) 0.505 gr → 19 ccm N bei 9° & 751.8mm.

berechnet für $AsBr_2NHC_6H_5$		1	2	5	6
As:	22.94	22.80	22.71	—	—
C:	22.02	—	—	21.82	22.02
H:	1.83	—	—	2.08	2.05
		3	4	7	8
Br:	48.93	48.78	48.77	48.78	—
N:	4.28	—	—	—	4.47

Die Analysen 1, 3, 5, 7 und 8 sind von Substanz derselben Darstellung.

Einwirkung von Arsentribromid auf überschüssiges Anilin.

Arsenmonobromdianilid. $AsBr(NHC_6H_5)_2$.

Da Landau bei seinen Versuchen über Einwirkung von Arsentribromid auf Anilin nirgends von der Bildung eines gelben Körpers spricht, muss er wohl überschüssiges Anilin in Anwendung gebracht haben, da er sonst das Auftreten der characteristischen gelben Farbe des Arsenmonoanilidodibromids müsste beobachtet haben. Er brachte Anilin in Benzollösung zu einer Lösung von Arsentribromid ebenfalls in Benzol, wobei sich sofort unter starker Wärmeentwicklung ein krystallinischer Körper ausschied. Derselbe schmolz noch nicht bei Siedetemperatur der Schwefelsäure, war unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, wurde von Wasser, Alkalien

und verdünntem Alkohol unter Abscheidung von Anilin zersetzt. Bei längerm Liegen oder Erhitzen an der Luft färbte sich die Substanz rosa. Landau schreibt ihr auf Grund von zwei Elementaranalysen und je einer Brom- und Stickstoff-Bestimmung die Formel $AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$ zu.

Ich liess nun unter den bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf überschüssiges Anilin beschriebenen Bedingungen Arsentribromid auf überschüssiges Anilin einwirken unter Benutzung von trocknem Äther als Verdünnungsmittel. Wie ich erwartet hatte, verlief die Reaction unter denselben Erscheinungen wie dort nach der analogen Gleichung

$$AsBr_3 + 4\,NH_2C_6H_5 = AsBr(NHC_6H_5)_2 + 2\,NH_3C_6H_5Br.$$

Es werden also auch hier nur zwei Bromatome des Tribromids herausgenommen.

Der gebildete Niederschlag liess sich nach der Trennung von der Flüssigkeit beinahe vollständig durch Waschen mit etwas anilinhaltigem Äther von Arsen befreien und erwies sich als Anilinbromhydrat:

1) 0.154 gr gaben 0.1645 gr AgBr,
2) 0.21 gr gaben 0.3155 gr CO_2 und 0.085 gr H_2O.

berechnet für $NH_3C_6H_5Br$:		gefunden 1.	2.
C:	41.38	—	40.97
H:	4.60	—	4.50
Br:	45.97	45.46	—
N:	8.05	—	—

Seine Menge war fast theoretisch die entsprechend dem angewandten Arsentribromid von der Reactionsgleichung geforderte.

Aus der schwach gelb gefärbten ätherischen Lösung erhielt ich, unter möglichstem Abschluss von Feuchtigkeit genau wie beim Arsenmonochlordianilid verfahrend, grosse, rhombische Krystalle, welche in der Flüssigkeit klar und durchsichtig waren, sich an der Luft aber in kurzer Zeit

trübten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Äther unter Zusatz von Anilin und schliesslichem Waschen mit reinem Äther gaben sie bei der Analyse auf die Formel $AsBr(NHC_6H_5)_2$ stimmende Zahlen.

1) 0.148 gr → 0.0535 gr As_2S_3,
2) 0.1665 gr → 0.092 gr $AgBr$,
3) 0.2535 gr → 0.1392 gr $AgBr$,
4) 0.2375 gr → 0.369 gr CO_2 und 0.079 gr H_2O,
5) 0.391 gr → 0.608 gr CO_2 und 0.139 gr H_2O,
6) 0.285 gr → 21 ccm N bei 7.5° und 735.8 mm.

berechnet für $AsBr(NHC_6H_5)_2$	1	2	3
As: 22.12	22.04	—	—
Br: 23.59	—	23.51	23.42

	4	5	6
C: 42.47	42.37	42.42	—
H: 3.56	3.70	3.95	—
N: 8.26	—	—	8.63

Die Analysen 1, 3, 4 und 6 sind von Substanz einer und derselben Darstellung.

Der Körper bildet grosse, flache, weisse Krystalle, die sich bei 170 bis 180° zersetzen, sich am Licht rötlich färben, in Äther und Chloroform schwer, in Benzol gar nicht löslich sind und sich gegen Wasser und Alkalien ganz analog dem Arsenmonochlordianilid verhalten.

Vergleicht man nun die von mir bei der Einwirkung von den Arsenhaloiden auf überschüssiges Anilin erhaltenen Resultate mit den Angaben Landau's, so ergibt sich mit Gewissheit, dass wie die Verbindung

$$AsCl_3 + 4\,NH_2C_6H_5 + H_2O.$$

so auch die von ihm beschriebene Substanz

$$AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$$

ein Gemenge war, da der Unterschied im angewandten Lösungsmittel doch den Verlauf der Reaction selbst nicht beeinflussen kann. Da das entstehende Monobromdianilid in Benzol unlöslich ist, musste es natürlich bei seinen Versuchen mit dem zugleich gebildeten Anilinbromhydrat ausfallen. Beim Behandeln des Niederschlages mit Wasser musste daher durch Zersetzung des Monobromdianilids Anilin frei werden, womit Landau's Angabe, die Verbindung

$$AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$$

werde von Wasser unter Anilinabspaltung zersetzt, übereinstimmt. Im Zusammenhange hiermit steht die von Landau beobachtete angebliche Veränderung des Körpers

$$AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$$

beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Ohne eine Andeutung darüber zu geben, ob der Körper beim Behandeln mit Alkohol völlig in Lösung ginge, sagt er nur, aus der Lösung krystallisiere beim Erkalten ein rosafarbener Körper in schönen langen Nadeln, welcher nicht mehr die Zusammensetzung $AsBr_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + H_2O$ habe; er schreibt ihm vielmehr die Formel $AsBr_3 + 4\,NH_2C_6H_5 + H_2O$ zu und denkt ihn sich gebildet nach der Gleichung:

$$4\,[3(C_6H_5NH_2) + AsBr_3 + H_2O] = 3\,[4\,(C_6H_5NH_2) + AsBr_3 + H_2O] + AsOBr + 2\,HBr.$$

Abgesehen von dem infolge der mangelhaften analytischen Daten vollständig unbegründeten, theoretisch unmöglichen Vorhandensein des Wassers, welches Landau auch hier zu erwähnen für überflüssig hält, schliesst er die veränderte Zusammensetzung aus nur zwei Elementaranalysen, so dass es fraglich erscheint, ob der auskrystallisierte Körper überhaupt Arsen enthielt. Ferner denkt er sich die Reaction, durch welche sich die Veränderung vollzogen haben soll, nach der oben gegebenen Gleichung verlaufend, ohne einen Nachweis für das Vorhandensein von AsOBr und Bromwasserstoff in der alkoholischen Mutterlauge zu erbringen. Meist aber fällt auf, dass die durch die beiden Elementaranalysen erhaltenen Daten für Kohlenstoff und Wasserstoff

ebenso gut auf Landau's Formel als auf die Formel von Anilinbromhydrat stimmen, wie die folgende Tabelle zeigt:

	berechnet für $AsBr_3 + 4\,NH_2C_6H_5 + H_2O$	berechnet für $NH_3C_6H_5Br$	gefunden von Landau	
			1.	2.
C:	40.85	41.38	41.06	40.6
H:	4.25	4.60	4.80	4.7

Beim Fehlen einer Bestimmung der andern Bestandtheile und jeder Andeutung über die Anwesenheit von Arsen lag die Annahme nahe, der Landau'sche Körper

$$AsBr_3 + 4\,NH_2C_6H_5 + H_2O$$

könne Anilinbromhydrat gewesen sein.

Um dies festzustellen, wiederholte ich den Landau'schen Versuch der Reaction zwischen Arsentribromid und Anilin in Benzollösung, und kochte den erhaltenen Niederschlag mit absolutem Alkohol. Wie erwartet, löste er sich nur zum Theil, im Rückstand blieb Arsentrioxyd.

Aus der Lösung krystallisierten kleine Prismen, welche kein Arsen enthielten und bei einer Brom-Bestimmung folgende Daten gaben:

0.4008 gr gaben 0.431 gr AgBr.

berechnet für $NH_3C_6H_5Br$:		gefunden
Br:	45.97%	45.84%

Dies mit den Landau'schen Elementaranalysen, machen es zweifellos, dass der Landau'sche Körper

$$AsBr_3 + 4\,NH_2C_6H_5 + H_2O$$

Anilinbromhydrat war.

Versuche zur Darstellung des Arsentrianilids.

$As(NHC_6H_5)_3$.

Da Anilin in der Kälte nur zwei Halogenatome der Arsentrihaloide herauszunehmen vermag, hoffte ich durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die Monohalogendianilide bei gesteigerter Temperatur den Ersatz auch des dritten Halogenatomes durch die Anilidogruppe zu erzielen. Zuerst erhitzte

ich eine ätherische Lösung des Monochlordianilids mit einem grossen Überschuss von Anilin im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 100°, ohne dass das Monochlordianilid verändert wurde. Dasselbe negative Resultat erhielt ich, als ich eine Lösung desselben in Anilin allein mehrere Stunden am Rückflusskühler kochte. Als ich nun schliesslich diese Lösung im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf 200° erhitzte, zeigte sich nach dem Erkalten der Röhreninhalt in eine schwarze, harzartige Masse verwandelt, aus der Lösungsmittel nur Anilin und Anilinchlorhydrat auszogen. Es hatte also offenbar eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden. Versuche, welche mit dem Monobromdianilide angestellt wurden, hatten dasselbe negative Resultat.

Versuche zur Darstellung einer anilido-ortho-arsenigen Säure oder eines Anilidoarsenoxydes.

Analog der Bildung von Methyl- oder Phenylarsenoxyd aus Methyl-, bezw. Phenyl-Arsendichlorid erwartete ich, dass sich die Halogenatome der Monanilidodihaloide durch Sauerstoff oder durch Hydroxyl unter Bildung eines Anilidoarsenoxyds oder einer anilido-ortho-arsenigen Säure von den Formeln $As(NHC_6H_5)O$ oder $As(NHC_6H_5)(OH)_2$ würden ersetzen lassen.

Da die Substanz in unmittelbarer Berührung mit Wasser sogleich tiefergehende Zersetzung unter Bildung von Arsentrioxyd erleidet, wurde versucht, die Einwirkung des Wassers durch allmähliches Zutretenlassen zu mildern. Zu diesem Zwecke setzte ich unter einer Glocke eine ätherische Lösung des Monanilidodichlorids Wasserdämpfen aus. Es schied sich hierbei unter Aushauchen von Chlorwasserstoff von der Oberfläche her ein weisser Körper aus. Nach Beendigung der Reaction enthielt der feuchtgewordene Äther nur mehr etwas Anilinchlorhydrat gelöst. Der weisse Niederschlag gab nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure an Äther, Chloroform und Benzol Nichts ab, beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol blieb Arsentrioxyd zurück, während Anilinchlorhydrat in Lösung ging.

Es wurde nun versucht, durch Zugeben einer Lösung der zur Zersetzung gerade notwendigen Menge Wassers in

Äther (1 gr H_2O in 35 gr $(C_2H_5)_2O$) zu einer ätherischen Lösung des Monanilidodichlorid zum Ziele zu gelangen. Jedoch auch hier war das Resultat ein negatives. Die ätherische Lösung enthielt kein Arsen mehr, der entstandene Niederschlag verhielt sich dem beim vorhergehenden Versuche erhaltenen gleich. Er enthielt 15.094 % Chlor (0.18 gr gaben 0.1095 gr AgCl), eine chlorfeie organische Arsenverbindung konnte nicht daraus erhalten werden.

Da nun möglich gewesen wäre, dass der Eintritt der zweiten Anilidogruppe den Ersatz des noch bleibenden Chloratomes durch Sauerstoff oder Hydroxyl erleichtert, bezw. die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen vergrössert hätte, wurde auch beim Monochlordianilid die Darstellung einer dianilido-arsenigen Säure $As(OH)(NHC_6H_5)_2$ oder eines dem Kakodyl- oder Diphenylarsen-Oxyds entsprechenden Dianilidoarsenoxyds $[As(NHC_6H_5)_2]O$ versucht. Es geschah dies wie beim Monanilidodichlorid durch Einfliessenlassen einer Lösung des zur Zersetzung gerade notwendigen Menge Wassers in Äther in die Lösung des Monochlordianilids in anilinhaltigem Äther. Jedoch auch hier konnte aus dem entstehenden Niederschlage, welcher durchaus dasselbe Verhalten wie der bei der Zersetzung des Monanilidodichlorids erhaltene zeigte, kein chlorfreier organischer Arsenkörper isoliert werden.

Da ähnliche, mit den Bromiden angestellte Versuche ebenfalls kein Resultat hatten, so scheint es, dass die anilid-substituierten ortho-arsenigen Säuren, bezw. deren Oxyde nicht existenzfähig sind oder doch durch den kleinsten Überschuss von Wasser sogleich in Arsentrioxyd und Anilin zersetzt werden.

Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Arsenmonanilidodihaloide.

Monanilido-ortho-arsenigsäureester $As(NHC_6H_5)(OR)_2$.

Nach der Erfolglosigkeit der im Vorhergehenden besprochenen Versuche lag noch die Möglichkeit offen, durch einen Ersatz der Halogenatome der Arsenanilidohaloide durch die Methoxyl- oder Äthoxyl-Gruppe zu beständigen Estern der anilido-ortho-arsenigen Säure zu gelangen, analog den

von Crafts[1]) durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Arsentrihaloide erhaltenen Estern der ortho-arsenigen Säure von der Formel $As(OR)_3$. Diese Vermutung bestätigte sich und ich erhielt durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Arsenmonanilidodihaloide die entsprechenden Ester der monanilido-ortho-arsenigen Säure, womit zugleich der Beweis für die symmetrische Constitution der Arsenanilidohaloide erbracht ist.

Die Reaction, welche nach der Gleichung

$$As\,Br_2(NHC_6H_5) + 2\,Na\,OR = As(OR)_2(NHC_6H_5) + 2\,Na\,Br$$

erfolgt, nahm ich in der Weise vor, dass ich eine gewogene Menge des betreffenden Alkohols mit trocknem Äther mischte, dazu die zur Bildung des Alkoholates notwendige, genau abgewogene Menge Natriumdraht gab, nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung die berechnete Menge des Dibromids in Äther gelöst zufügte und einige Stunden am Rückflusskühler kochte. Das Dibromid wurde gewählt, weil nach Craft's Angabe Natriumalkoholat leichter auf das Bromid als auf das Chlorid des Arsens einwirkt und der Analogie nach hier das Gleiche zu erwarten war.

Nach Beendigung der Reaction wurde die ätherische Flüssigkeit vom gebildeten Bromnatrium abgegossen, der Äther abdestilliert und die zurückbleibenden Ester im Vacuum destilliert.

Ich erhielt sie so als farblose, beim Aufbewahren im Lichte sich etwas gelblich färbende, lichtbrechende Flüssigkeiten, welche gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich sind und in Berührung mit Wasser und Alkalien sofort in Arsentrioxyd, Alkohol und Anilin zerfallen.

Um dies zu zeigen, wurden 1.8 gr des Äthylesters mit Wasser zersetzt, das neben einem weissen Pulver ausgeschiedene Anilin durch Alkoholzusatz in Lösung gebracht, und dann durch ein gewogenes Filter filtriert. Nach dem Auswaschen und Trocknen betrug die Zunahme desselben 0.75 gr, während sich für Arsentrioxyd 0.84 gr, für Anilidoarsenoxyd

[1]) Bull. d. l. Soc. chim. 14. 99.

$AsO\,NHC_6H_5$ dagegen 1.55 gr berechnen. Der Arsengehalt des Rückstandes betrug:

0.157 gr ergaben 0.1945 gr As_2S_3,

berechnet für Arsentrioxyd:	gefunden:
75.75 %.	75.54 %.

Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:

$$2\,As(NHC_6H_5)(OR)_2 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 2\,NH_2C_6H_5 + 4\,ROH.$$

Der Methylester scheint etwas beständiger zu sein als der Äthylester.

Die Ausbeute an ersterm betrug ungefähr 40, die an letzterm ungefähr 30 Procent der Theorie.

Die Analyse des Methylesters $As(NHC_6H_5)(O\,CH_3)_2$ ergab:

1) 0.403 gr → 21.5 ccm N bei 11.8 ° und 751.9 mm,
2) 0.31 gr → 0.4775 gr CO_2 und 0.1532 gr H_2O,
3) 0.313 gr → 0.4823 gr CO_2 und 0.1550 gr H_2O,
4) 0.388 gr → 0.2065 gr As_2S_3,
5) 0.203 gr → 0.1082 gr As_2S_3,

berechnet für $AsNHC_6H_5(OCH_3)_2$	gefunden				
	1	2	3	4	5
N: 6.11	6.27	—	—	—	—
C: 41.92	—	42.01	42.02	—	—
H: 5.24	—	5.48	5.50	—	—
As: 32.75	—	—	—	32.45	32.5
O: 13.98	—	—	—	—	—

Die Analyse des Äthylesters $As(NHC_6H_5)(O\,C_2H_5)_2$ ergab:

1) 0.4082 gr → 20 ccm N bei 10.5 ° und 752 mm,
2) 0.16 gr → 0.2755 gr CO_2 und 0.095 gr H_2O,
3) 0.218 gr → 0.3745 gr CO_2 und 0.1275 gr H_2O,
4) 0.2932 gr → 0.1385 gr As_2S_3,
5) 0.3422 gr → 0.1625 gr As_2S_3,

berechnet für $AsNHC_6H_5(OC_2H_5)_2$	gefunden				
	1	2	3	4	5
N: 5.45	5.78	—	—	—	—
C: 46.69	—	46.96	46.85	—	—
H: 6.23	—	6.53	6.50	—	—
As: 29.18	—	—	—	28.80	28.95
O: 12.45	—	—	—	—	—

Bei 12 mm Quecksilberdruck sieden der Methylester bei 55 °, der Äthylester bei 78 °, unter gewöhnlichem Luftdruck unter nur geringer Zersetzung bei 159—162 °, bezw. bei 178—181 °.

Der Vollständigkeit halber versuchte ich den Äthylester auch aus dem entsprechenden Chloride darzustellen. Der so erhaltene Ester erwies sich durch die scharfe Übereinstimmung des Siedepunktes mit dem aus dem Bromid dargestellten identisch.

III. Einwirkung von Monomethylanilin auf Arsentrichlorid.

Nach den oben beschriebenen Ergebnissen der Einwirkung von Anilin auf die Arsenhaloide schien es nicht ohne Interesse, das Verhalten eines secundären aromatischen Amins gegen Arsentrichlorid zu prüfen. Es wurde hierzu Monomethylanilin gewählt.

Die angestellten Versuche ergaben, dass unter gleichen Bedingungen sich Monomethylanilin völlig dem Anilin entsprechend verhält und die homologen Verbindungen $AsCl_2NCH_3C_6H_5$, Arsenmonomethylanilidodichlorid, und $AsCl(NCH_3C_6H_5)_2$, Arsenmonochlordimonomethylanilid, liefert.

Einwirkung von Monomethylanilin auf überschüssiges Arsentrichlorid.

Arsenmonomethylanilidodichlorid $AsCl_2(NCH_3C_6H_5)$.

Die Reaction wurde unter genau denselben Bedingungen vorgenommen wie bei der Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Arsentrichlorid, und verlief ebenso wie dort, mit dem einzigen Unterschiede, dass die ätherische Lösung farblos bleibt. Sie verläuft nach der Gleichung

$$AsCl_3 + 2NHCH_3C_6H_5 = AsCl_2NCH_3C_6H_5 + NH_2CH_3C_6H_5Cl.$$

Die Trennung der Flüssigkeit vom Niederschlage sowie das Auswaschen des letztern wurde auch auf die beim Arsenmonanilidodichlorid beschriebene Weise bewerkstelligt. Seine

Menge betrug stets fast quantitativ die der Hälfte des angewandten Methylanilins, berechnet als Chlorhydrat, entsprechende. So gaben

11 gr Methylanilin 8.1 gr statt 8.3 gr,
7 „ „ 4.4 „ „ 4.7 „
9.1 „ „ 6.1 „ „ 6.2 „

Einer dieser Niederschläge wurde analysirt und ergab folgende Daten:

0.288 gr gaben 0.007 gr As_2S_3 (1.48 % As),
0.1385 „ „ 0.1345 „ AgCl,

berechnet für $NH_2CH_3C_6H_5Cl$	gefunden
Cl: 24.66 %.	24.01 %.

Er schmolz bei 120 °, während das reine Monomethylchlorhydrat bei 123 ° schmilzt.

Das aus der ätherischen Lösung auf die gleiche Weise wie der entsprechende Anilinkörper erhaltene Arsenmethylanilidodichlorid besitzt ein weit geringeres Krystallisationsvermögen als jener, da fast alle Versuche ohne nachweisbaren Grund dadurch verloren gingen, dass die Substanz entweder überhaupt nicht auskrystallisierte, sondern verschmierte, oder aber beim Umkrystallisieren verharzte. Hierbei ist besonders störend, dass Monomethylanilinchlorhydrat in der ätherischen Lösung des Dichlorids ziemlich löslich ist, wodurch die Reinigung des letztern sehr erschwert und die Ausbeute bedeutend vermindert wird.

Es gelang mir nur bei zwei Versuchen, die Substanz in analysenreinem Zustande zu erhalten. Sie bildet kleine farblose Kryställchen, die bei 79 ° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und in trocknem Äther und Chloroform löslich sind. Sie geben schon an feuchter Luft Chlorwasserstoff ab und werden von Wasser und Alkalien analog der entsprechenden Anilinverbindung zersetzt. Die Analyse ergab folgende Werte:

1) 0.1345 gr gaben 0.0655 gr As_2S_3,
2) 0.2510 „ „ 0.3045 „ CO_2 und 0.0695 gr H_2O,
3) 0.1265 „ „ 0.1430 „ AgCl,
4) 0.1160 „ „ 0.1315 „ AgCl,

berechnet für $AsCl_2NCH_3C_6H_5$	gefunden			
	1	2	3	4
As: 29.76	29.69	—	—	—
C: 33.33	—	33.08	—	—
H: 3.17	—	3.08	—	—
Cl: 28.17	—	—	27.94	28.02
N: 5.57	—	—	—	—

Einwirkung von Arsentrichlorid auf überschüssiges Monomethylanilin.

Arsenmonochlordimonomethylanilid $AsCl(NCH_3C_6H_5)_2$.

Bei Ausführung der Reaction hielt ich genau die bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf überschüssiges Anilin als zweckmässig gefundenen Bedingungen ein. Sie verlief unter den gleichen Erscheinungen nach der analogen Gleichung:

$$AsCl_3 + 4\,NHCH_3C_6H_5 = AsCl(NCH_3C_6H_5)_2 + 2\,NHCH_3C_6H_5Cl.$$

Einer der erhaltenen Niederschläge wurde sorgfältig ausgewaschen und analysiert.

0.304 gr gaben 0.008 gr As_2S_3 (1.6 % As),
0.1655 „ „ 0.1605 „ AgCl,

berechnet für $NHCH_3C_6H_5Cl$	gefunden
Cl: 24.66 %.	23.97 %.

Er schmolz bei 119—120°, während reines Monomethylanilinchlorhydrat bei 123° schmilzt.

Das aus der ätherischen Flüssigkeit auf dieselbe Weise wie das Arsenmonochlordianilid erhaltene Arsenmonochlordimonomethylanilid bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem, Monomethylanilin enthaltenden Äther und schliessliches Waschen mit reinem Äther grosse, klare, bläuliche Krystalle, die bei 116° schmolzen, in Äther und Chloroform wenig, leichter in warmem Methylanilin löslich waren, an feuchter Luft Methylanilin abgaben und von Wasser und Alkalien analog der entsprechenden Anilinverbindung zersetzt wurden. Sie gaben bei der Analyse folgende Daten:

1) 0.1520 gr gaben 0.0575 gr As_2S_3,
2) 0.2365 „ „ 0.1035 „ AgCl,
3) 0.2565 „ „ 0.1120 „ AgCl,
4) 0.3150 „ „ 0.5995 „ CO_2 und 0.142 gr H_2O,

berechnet für $AsCl(NCH_3C_6H_5)_2$	gefunden			
	1	2	3	4
As: 23.26	23.06	—	—	—
Cl: 11.01	—	10.82	10.79	—
C: 52.09	—	—	—	51.90
H: 4.96	—	—	—	5.01
N: 8.68	—	—	—	—

IV. Versuch einer Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethylanilin.

Der Vollständigkeit halber wurde auch die Einwirkung von Arsentrichlorid auf ein tertiäres Amin, das Dimethylanilin, in ätherischer Lösung versucht, obwohl es zu erwarten war, dass wegen des Mangels eines reactionsfähigen Amidowasserstoffatomes die Substanzen nicht direct auf einander einwirken würden. In der That trat weder beim Vermischen der Lösungen noch beim Kochen des Gemisches auf dem Wasserbade eine Reaction ein, vielmehr konnten nach dem Abdestillieren des Äthers beide Substanzen durch Destillation grösstentheils unverändert wieder zurückgewonnen werden. Nur eine geringe Menge eines schmierigen Harzes blieb im Rückstand.

Eine Reaction zwischen den beiden Körpern wird wahrscheinlich analog der von Michaelis und Schenk [1]) studierten Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin erst in Gegenwart von Aluminiumchlorid erfolgen unter Chlorwasserstoffabspaltung und Eintritt der Gruppe $AsCl_2$ in den Benzolkern, also unter Bildung eines Körpers $AsCl_2C_6H_4N(CH_3)_2$; hierauf hinzielende Versuche anzustellen, lag jedoch ausserhalb meines Arbeitsgebietes.

1) Berl. Ber. 21. 1497.

Anhang.

Siedepunkte der Chloride und Bromide der Elemente der Stickstoffgruppe unter 11 mm Quecksilberdruck.

Da ich ursprünglich beabsichtigte, die Einwirkung von Basen auf die Chloride und Bromide aller Elemente der Stickstoffgruppe zu studieren, stellte ich zu Beginn meiner Arbeit alle diese Haloide durch directe Vereinigung der Elemente dar und reinigte sie durch Destillation unter vermindertem Druck, bei 11 mm.

Da die Siedepunkte dieser Verbindungen bei einem so niedrigen Drucke anscheinend noch nicht beobachtet worden sind, so mögen die gefundenen hier erwähnt werden.

1. Siedepunkte der Chloride

	bei 760 mm	bei 11 mm
PCl_3:	76°	—
$AsCl_3$:	133°	25°
$SbCl_3$:	223°	102°
$BiCl_3$:	über 360°	264°.

2. Siedepunkte der Bromide

	bei 760 mm	bei 11 mm
PBr_3:	175°	57°
$AsBr_3$:	220°	89°
$SbBr_3$:	275°	143°
$BiBr_3$:	über 360°	278°.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Heinrich Weyer, Sohn des Kaufmanns Heinrich Weyer, und seiner Gattin Augusta, geb. Arnolds, am 1. Juni 1865 zu Köln.

Durch häuslichen Unterricht vorbereitet wurde ich im Herbst 1874 in die Sexta des dortigen Gymnasiums an Marzellen aufgenommen, welcher Anstalt ich bis zur Reifeprüfung ununterbrochen angehörte.

Im Jahre 1883 wurde mir mein theuerer Vater durch den Tod entrissen.

Nach der Ostern 1884 abgelegten Reifeprüfung wurde ich an der hiesigen Hochschule immatriculiert, um Naturwissenschaften zu studieren; darauf bezog ich Herbst 1884 die baier. Ludwig-Maximilians-Universität zu München und kehrte Ostern 1886 wieder an die hiesige Hochschule zurück, um mich ausschliesslich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Herbst 1886 unterbrach ich meine Studien, um meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim 2. Rhein. Feld-Art.-Regt. Nr. 23 in Köln zu genügen. Nach abgeleistetem Dienstjahre kehrte ich im Herbst 1887 an die hiesige Hochschule zurück, der ich seitdem ununterbrochen angehört habe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

in München: von Baeyer, von Jolly, von Pechmann, Pringsheim, Rothpletz.

in Bonn: Anschütz, Clausius †, Hertz, Hintze, Kekulé, Ketteler, Klinger, Laspeyres, Neuhaeuser, Wallach.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet; ganz besonders aber spreche ich dem Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. A. Kekulé, dem Herrn Professor Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, sowie Herrn Professor Dr. Klinger für die vielseitige Anregung, welche mir von denselben während meines Studiums zu Theil geworden ist, meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1) Bei der Einwirkung von Anilin auf die Arsenhaloide werden keine additionellen Verbindungen, sondern Anilidoarsenhaloide neben Anilinhalogenhydraten gebildet.
2) Die Fischer'sche Ansicht von der Constitution der Glycosen entspricht den bekannten Thatsachen besser als die Tollens'sche.
3) Die Bildung der Lactone aus γ-halogensubstituierten Fettsäuren erfolgt direct, nicht aus zuerst gebildeten Oxysäuren.
4) Ladenburg's Behauptung von der Existenz zweier β-Picoline ist zu verwerfen.